

0.3083 g Ba-Salz: 0.1510 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.2361 g Ba-Salz: 0.1180 g BaSO<sub>4</sub>.  
 C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>10</sub>Ba. Ber. Ba 28.8. Gef. Ba 28.8, 29.4.

0.2052 g Sbst. verbrauchen 12.5 ccm <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-Kalilauge.  
 Ber. für C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>10</sub> zweibasisch 12 ccm.

Drehung:  $c = 1.353$ ,  $l = 2$  dm,  $\alpha_D = + 2^{\circ}5'$ .  
 $[\alpha]_D^{17.5} = + 76^{\circ}59'$ .

Hydroxylbestimmung: 0.1608 g Sbst. geben 30.4 ccm Methan bei einer Temperatur von 11° und einem Druck von 743 mm.

Anzahl der aktiven Wasserstoffatome 2.7.

Die Mutterlauge, aus denen 2.9 g der zweibasischen Säure gewonnen worden sind, werden im Vakuum über Kali vollständig zur Trockne gebracht und mit absolutem Äther aufgenommen. Dabei bleiben noch 0.2 g Dicarbonsäure zurück. Die ätherische Lösung liefert beim Verdunsten einen Rückstand, aus dem sich vorläufig kein weiteres Oxydationsprodukt isolieren läßt.

### 165. C. Paal: Über 1.1-Diaryl-glycerine.

[Mitteil. a. d. Laborat. f. angew. Chemie d. Universit. Erlangen u. Leipzig.]

(Eingegangen am 6. Juni 1916.)

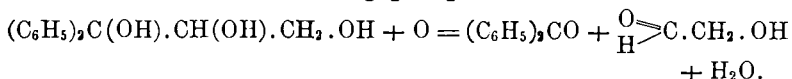
Vor längerer Zeit wurde im Zusammenhange mit Untersuchungen über die Synthese diarylsubstituierter fünf- und sechs-atomiger Alkohole<sup>1)</sup> in Gemeinschaft mit Kurt Zahn über das 1.1-Diphenyl-glycerin, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C(OH).CH(OH).CH<sub>2</sub>.OH, berichtet<sup>2)</sup>, das wir durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf *racem.* Glycerinsäure-methylester erhielten. Die nachfolgend zu beschreibenden Versuche über das chemische Verhalten des Diphenyl-glycerins und über die Darstellung des 1.1-*p*-Ditolyl- und 1.1-Dibenzyl-glycerins wurden teils in Gemeinschaft mit Kurt Zahn, teils mit Max Kinscher ausgeführt.

Die Acetylierung und Benzoylierung des Diphenylglycerins ergab die entsprechenden Diacylderivate. Der tertiäre Carbinolrest bleibt hierbei unangegriffen. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat zerfällt das Diphenylglycerin in Benzophenon und Glykolalde-

<sup>1)</sup> B. 39, 1361, 2823, 2827 [1906]; 44, 3543 [1911].

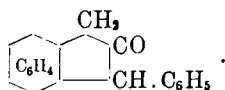
<sup>2)</sup> B. 40, 1819 [1907].

hyd bezw. Glykolsäure, je nachdem ein oder zwei Sauerstoffatome auf das Molekül zur Einwirkung gelangen:



Wird Diphenylglycerin einige Zeit mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so tritt Wasserabspaltung ein, die jedoch einen sehr komplizierten Verlauf nimmt und zu einem Gemisch teils krystallisierter, teils öligler Anhydroderivate führt, die Keton- bezw. Aldehyd-Charakter zeigen.

Aus diesem schwer trennbaren Gemisch von festen und flüssigen Anhydroverbindungen konnten bisher nur in kleinen Mengen einheitliche Substanzen als solche oder in Form ihrer Oxime und Semicarbazone isoliert werden. Ihrer Zusammensetzung nach sind es Verbindungen, die aus dem Diphenylglycerin durch Austritt eines bezw. zweier Moleküle Wasser entstanden sind. Diese Wasserabspaltung kann nun in der verschiedenartigsten Weise, intra- und intermolekular, verlaufen. Schon die intramolekulare Wasserabspaltung allein kann, je nachdem ein oder zwei Moleküle Wasser austreten, zu gesättigten und ungesättigten Keton- und Aldehyd-Alkoholen führen, z. B. zu  $(C_6H_5)_2CH.CO.CH_2.OH$ ,  $(C_6H_5)_2C(OH).CH_2.C \leq \begin{array}{c} H \\ O \end{array}$ ,  $(C_6H_5)_2C : CH.C \leq \begin{array}{c} H \\ O \end{array}$ . Aber auch die Entstehung ringförmiger Verbindungen ist möglich; so durch Ringschließung im Glycerinrest die eines Diphenyl-cyclopropanons,  $(C_6H_5)_2C \begin{array}{c} CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \end{array}$ , oder, wenn die Kondensation zwischen dem Glycerinrest und einer Phenylgruppe erfolgt, die eines noch unbekannten Phenyl-indanons:



Bei der Oxydation müßten alle jene Dehydrationsprodukte, in denen noch die offene Kette des Glycerinrestes vorhanden ist und ebenso das cyclische Diphenylpropanon Benzophenon liefern, während aus dem durch Ringschluß zwischen Phenyl- und Glycerinrest entstehenden Indanonderivat *o*-Benzoylbenzoesäure oder eine noch unbekannte *o*-Benzoyl-phenylelessigsäure als Oxydationsprodukte zu erwarten wären. Die zur Orientierung ausgeführte Oxydation sowohl des krystallinischen als auch des öligen Gemisches der Dehydratationsprodukte ergab überwiegend Benzophenon neben einem Gemisch höhermolekularer Säuren, die sich auf Grund der verschiedenen

Löslichkeit ihrer Calciumsalze trennen ließen. Die beiden Säuren waren weder mit *o*-Benzoyl-benzoesäure, noch mit *o*-Benzoyl-phenyl-essigsäure identisch. Leider war ihre Menge so gering, daß eine nähere Untersuchung vorläufig unterbleiben mußte.

Sowohl der krystallinische als der ölige Anteil der Anhydroprodukte lieferten bei der Behandlung mit Hydroxylamin ein bei 109—111° schmelzendes Oxim einer Dianhydroverbindung  $C_{15}H_{12}O$ . Aus dem öligen Anteil gelang es, in sehr geringer Menge ein zweites, leicht veränderliches Oxim vom Schmp. 141—143° zu isolieren.

Die Einwirkung von Semicarbazid auf das krystallinische Anhydrisierungsgemisch führte zu einem bei 207—208° schmelzenden Semicarbazon einer Monoanhydroverbindung  $C_{15}H_{14}O_2$ . Aus den Mutterlaugen wurde ein bei 158—160° schmelzendes Semicarbazon erhalten, das der Analyse zufolge der Hauptmenge nach aus dem Semicarbazon einer Dianhydroverbindung  $C_{15}H_{12}O$  bestand, dem aber noch das Semicarbazon eines Monodehydratationsprodukts beigemengt war. Aus dem öligen Anteil des Anhydrisierungsgemisches gelang nur die Isolierung des vorerwähnten hochschmelzenden Semicarbazons der Monoanhydroverbindung in geringer Menge. Das Hauptprodukt bildete ein dickflüssiges Öl, das nicht weiter untersucht wurde.

Schließlich wurde versucht, durch Destillation sowohl des Gemisches der festen und flüssigen Dehydratationsprodukte, als auch des flüssigen Anteils für sich, im luftverdünnten Raum einheitliche Verbindungen abzuscheiden. Die so erhaltenen Destillate besitzen die Eigenschaften der Aldehyde. Es gelang aber nicht, durch Behandlung mit ammoniakalischer Silberlösung, welche unter Silberabscheidung oxydierend wirkt, die dem Aldehyd entsprechende Säure zu erhalten. Die Analyse der unter 20 mm Druck bei 187—189° destillierenden Fraktion ergab Werte, die zwischen denen einer Mono- und Dianhydroverbindung, aber näher an letzterer, lagen. Das Destillat war also, wie zu erwarten, ein Gemisch, das durch Natriumbisulfit in ein krystallinisches Additionsprodukt und ein nicht mit Bisulfit reagierendes Öl getrennt werden konnte. Der durch Zerlegen der Bisulfitverbindung regenerierte Aldehyd bildete eine öldurchtränkte krystallinische Masse, aus der durch wiederholtes Umkrystallisieren in kleiner Menge eine einheitliche, bei 181—183° schmelzende Substanz erhalten wurde, deren Analyse auf die Formel  $C_{15}H_{14}O_2$  (Monoanhydrid des Diphenyl-glycerins) stimmende Werte ergab. Auch das Produkt der Vakuumdestillation des öligen Anteils des Anhydrogemisches lieferte eine krystallisierte Natriumbisulfitverbindung,

aus der durch Zerlegen mit verdünnter Schwefelsäure ein Öl gewonnen wurde, das ein krystallisiertes Aldoxim vom Schmp. 138—141° gab. Es erwies sich ebenfalls als ein Gemisch, das überwiegend aus dem Oxim einer Dianhydroverbindung neben wenig von dem eines Monoanhydrids bestand. Ein anderer Teil des aus der Bisulfitverbindung regenerierten öligen Aldehyds schied allmählich eine neutrale, krystallinische Substanz ab, aus der durch Umkrystallisieren aus Alkohol eine einheitliche, bei 169—171° schmelzende Verbindung in sehr geringer Menge gewonnen werden konnte, die weder fuchsin-schweflige Säure färbte, noch von ammoniakalischer Silberlösung und Kaliumpermanganat angegriffen wurde und daher als ein Umwandlungsprodukt des ursprünglichen Aldehyds aufzufassen ist.

### 1.1-Diphenyl-glycerin.

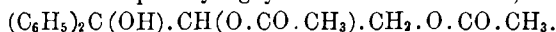
(In Gemeinschaft mit Kurt Zahn und Max Kinscher.)

Unter den in der ersten Mitteilung (l. c.) angegebenen Versuchsbedingungen wurden bei der Darstellung des Diphenylglycerins aus Glycerinsäure-methylester und überschüssigem Phenylmagnesiumbromid (1:4.5 Mol.) ungefähr 40 % der theoretischen Ausbeute erhalten.

Dadurch, daß wir in der Folge die Menge des Phenylmagnesiumbromids und des Lösungsmittels noch etwas erhöhten (5 g Glycerinsäureester, 5 g Magnesium, 32.1 g Brombenzol, 80 g Äther), gelang es, die Ausbeute an Diphenylglycerin auf 60 % der Theorie zu steigern.

Alkoholisches Ammoniak wirkt auf Diphenylglycerin im geschlossenen Rohr bei längerem Erhitzen auf 210° nicht ein.

### 1.1-Diphenyl-glycerin-2.3-diacetat,



1. 1.5 Tle. Diphenylglycerin wurden in der 5—6-fachen Menge Pyridin gelöst und unter guter Kühlung 2 Tle. Acetylchlorid (etwas mehr als 3 Mol.) tropfenweise zugegeben. Nach längerem Stehen wurde mit Wasser und verdünnter Essigsäure versetzt und dadurch die Acetylverbindung als krystallinisch erstarrendes Öl abgeschieden. Ausbeute an Rohprodukt 2 Tle.

2. 1 Tl. Diphenylglycerin wurden mit 5 Tln. Essigsäureanhydrid während  $\frac{3}{4}$  Stunden rückfließend gekocht und die erkaltete Flüssigkeit mit Wasser und verdünnter Sodalösung behandelt. Das Acetylderivat schied sich hierbei in krystallinischen weißen Klümpchen ab. Ausbeute an Rohprodukt 1.3 Tle.

Die auf die eine oder andere Art dargestellte Substanz wurde durch Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol in farblosen, länglichen Blättchen oder flachen Nadeln erhalten, die bei 129—131° schmelzen und sich in den meisten der gebräuchlichen organischen Lösungsmittel schon in der Kälte, besonders aber in der Wärme sehr

leicht lösen. Nur in Wasser und Petroläther ist die Verbindung fast unlöslich. Aus Benzol-Petroläther krystallisiert sie in feinen, weißen Nadeln, aus absolutem Alkohol bei langsamer Ausscheidung in durchsichtigen Tafeln und aus übersättigten Lösungen in wäßrigem Alkohol, die Äther enthalten, in kurzen, derben Prismen, welche frei sind von Krystallwasser und Krystallalkohol.

0.2685 g Sbst.: 0.6825 g CO<sub>2</sub>, 0.15 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 69.51, H 6.1.

Gef. » 69.33, » 6.25.

1.1-Diphenyl-glycerin-2.3-dibenzoat,  
(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C(OH).CH(.O.CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).CH<sub>2</sub>O.CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,

wurde durch tropfenweisen Zusatz von Benzoylchlorid (3 Tle.) zur gut gekühlten Lösung von Diphenylglycerin (1 Tl.) in Pyridin gewonnen. Die Lösung färbte sich hierbei rot. Nach längerem Stehen wurde sie mit Wasser und verdünnter Salzsäure bis zum Verschwinden des Pyridingeruchs versetzt und das sich krystallinisch ausscheidende Reaktionsprodukt aus Benzol-Petroläther umkrystallisiert.

Die Benzoylverbindung krystallisiert in feinen, weißen, kugelig gruppierten Nadelchen, die bei 180° schmelzen, sich fast gar nicht in Wasser und Petroläther, schwer in Äther, leicht in Aceton, Eisessig, Benzol, Pyridin und siedendem Methyl- und Äthylalkohol lösen, aus denen die Substanz in büschelförmig angeordneten, weißen Nadeln krystallisiert.

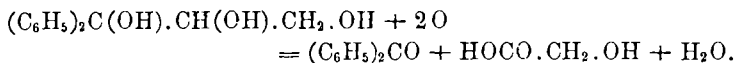
0.2007 g Sbst.: 0.5642 g CO<sub>2</sub>, 0.0972 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>29</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 76.99, H 5.31.

Gef. » 76.67, » 5.38.

#### Oxydation des Diphenyl-glycerins.

Die Oxydation geschah in Acetonlösung mit der 2 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge Kaliumpermanganat:



3 g Diphenylglycerin wurden in 50 g Aceton gelöst und in kleinen Anteilen eine Lösung von 2.8 g KMnO<sub>4</sub> (ber. auf 2 Atome Sauerstoff 2.6 g) in 75 g Wasser zugegeben. Die Flüssigkeit wurde von abgeschiedenen Braunstein abfiltriert, dieser mit siedendem Aceton und Wasser ausgewaschen und die vereinigten farblosen Filtrate in einer flachen Schale behufs Verdunstung des Acetons einige Zeit stehen gelassen. Eine Probe des Filtrats gab mit ammoniakalischer Silberlösung einen Silberspiegel, was auf das Vorhandensein von Glykolaldehyd hinweist.

Nachdem der größte Teil des Acetons aus dem Filtrat verdunstet war, wurde die milchig getrübe Flüssigkeit mit Wasserdampf destilliert und das

übergegangene Benzophenon zu seiner Identifizierung in das Phenylhydrazon übergeführt, das, aus Alkohol umkrystallisiert, sich in fast farblosen, gezackten, derben, bei  $137^{\circ}$  schmelzenden Nadeln abschied.

Der Rückstand von der Wasserdampfdestillation wurde auf dem Wasserbade eingeeengt, worauf noch eine kleine Menge unangegriffenes Diphenylglycerin auskrystallisierte. Eine Probe des neutralisierten Filtrats gab mit basischer Bleiacetatlösung einen reichlichen Niederschlag des schwer löslichen basischen Bleiglykolats. Eine andere Probe des Filtrats wurde mit Essigsäure schwach angesäuert und mit Chlorcalcium auf Oxalsäure geprüft. Die Lösung blieb klar.

### Dehydratationsprodukte des Diphenylglycerins.

Wie schon eingangs bemerkt, wird das Diphenylglycerin durch heiße verdünnte Schwefelsäure in ein schwer trennbares Gemisch von festen und öligen Anhydroverbindungen übergeführt, deren Konstitution aufzuklären bisher noch nicht gelungen ist. Die nachfolgend zu beschreibenden Versuche können daher nur als orientierende und vorläufige gelten.

#### 1.1-Diphenylglycerin und verdünnte Schwefelsäure.

Wird 1 Tl. Diphenylglycerin mit 10 Tln. 20-prozentiger Schwefelsäure eine Viertelstunde über freier Flamme rückfließend gekocht, so verwandelt sich die Substanz in ein in Wasser fast unlösliches, gelbes Öl, das ausgeäthert und nach Entfernung des Äthers längere Zeit einer Temperatur unter  $0^{\circ}$  ausgesetzt, zum Teil zu krystallisieren beginnt. Das Produkt bildet eine öldurchtränkte, krystallinische Masse, aus der sich die öligen Anteile am besten durch Verreiben mit kaltem, wäßrigem Alkohol herauslösen lassen, doch geht hierbei immer auch etwas von der krystallisierten Substanz in den Alkohol über.

### Untersuchung der krystallisierenden Dehydratationsprodukte.

Die Ausbeute an krystallinischem Rohprodukt beträgt ungefähr 15–20 % vom Gewicht des angewandten Diphenylglycerins. Die Substanz schmilzt unscharf bei  $113$ – $117^{\circ}$  und erwies sich in fast allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, Petroläther ausgenommen, als besonders in der Wärme leicht löslich.

Versuche, das Produkt durch Behandeln mit wenig kaltem Benzol, Methyl- oder Äthylalkohol in seine Bestandteile zu zerlegen, führten zu keinem sicheren Ergebnis. Sowohl die nach dem Verdunsten der Lösungen hinterbleibenden Rückstände, als auch das Ungelöste besaßen unscharfe Schmelzpunkte. So zeigte z. B. der nach dem Verdunsten des Benzolauszugs erhaltene Rückstand den Schmp.  $102$ – $108^{\circ}$ , der vom Benzol nicht gelöste Teil

den Schmp. 120—130°. Nach dem Behandeln des Rohproduktes mit Alkohol schmolz das Ungelöste zwischen 120° und 141°, bei Verwendung von Methylalkohol zeigte der Rückstand den Schmp. 143—147°.

Wurde das Rohprodukt in wenig Aceton, in dem es sich sehr leicht löst, aufgenommen, die Lösung mit Alkohol versetzt und die warme Mischung unter Zusatz von wenig Wasser stehen gelassen, so krystallisieren weiße Nadelchen aus, deren Schmelzpunkt, je nachdem man langsam oder rasch erwärmt, zwischen 124° und 145° liegt. Der Schmelzpunkt selbst war aber ziemlich scharf. Aus 1.5 g des Rohproduktes wurden 0.37 g dieser Substanz erhalten. Nach dem Trocknen des Produktes im Toluolbade betrug der Gewichtsverlust nur 0.15 %.

0.2126 g Stbst.: 0.6421 g CO<sub>2</sub>, 0.118 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 82.94, H 5.99.

Gef. » 82.37, » 6.21.

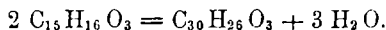
Dieselbe Substanz wurde nochmals aus der Aceton-Alkohol-Mischung unter Zusatz von Wasser umkrystallisiert und so weiße Nadeln erhalten, die nun bei langsamem Erwärmen den Schmp. 135—136°, bei raschem Erhitzen den Schmp. 142° besaßen.

0.2142 g Stbst.: 0.6464 g CO<sub>2</sub>, 0.1186 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 82.94, H 5.99.

Gef. » 82.30, » 6.19.

Die Analysen stimmen ziemlich genau auf ein Produkt, das aus 2 Mol. Diphenylglycerin durch Austritt von 3 Mol. Wasser entstanden ist.



Ob in dieser Substanz in der Tat eine einheitliche Verbindung vorliegt, muß vorläufig dahingestellt bleiben.

Die Acetylierung des krystallisierten Rohproduktes mit Essigsäureanhydrid lieferte ein aromatisch riechendes, gelbes Öl, das nicht zum Krystallisieren zu bringen war und nicht weiter untersucht wurde.

Oximierung. Die alkoholische Lösung des krystallinischen Rohproduktes wurde mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat, in Wasser gelöst, vermischt und die Flüssigkeit 2 Stunden rückfließend erwärmt. Der durch Eindunsten von Alkohol befreite Rückstand bildete eine öldurchtränkte, krystallinische Masse, der durch Behandeln mit Petroläther die öligen Anteile entzogen werden konnten.

Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von etwas Äther, dann aus Benzol-Petroläther, wurde ein bei 109—111° schmelzendes Oxim erhalten, das aus Alkohol in flachen Nadeln, aus Benzol-Petroläther in kleinen Täfelchen krystallisierte.

0.2018 g Stbst.: 11.5 ccm N (20°, 749 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>ON. Ber. N 6.28. Gef. N 6.42.

Der gefundene Stickstoffgehalt entspricht der Zusammensetzung des Oxims,  $C_{15}H_{12}:N.OH$ , einer Dianhydroverbindung.

Die Mutterlauge von dem auskrystallisierten Oxim enthielt beträchtliche Mengen eines niedriger und unscharf schmelzenden Oximgemisches.

**Semicarbazone.** Ihre Darstellung geschah durch rückfließen- des Erwärmen einer alkoholischen Lösung des Gemisches der krystallinischen Dehydratationsprodukte mit einer konzentrierten, wäßrigen Lösung von salzsaurem Semicarbazid und Natriumcarbonat im Überschuß. Nach vorsichtigem Eindunsten der Lösung schied sich ein Gemisch von Semicarbazonen krystallinisch aus. Das Produkt wurde mit Wasser gewaschen und viermal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Es wurden so prismatisch ausgebildete Kryställchen erhalten, die scharf bei  $207-208^{\circ}$  unter Zersetzung schmolzen und sich schwer in heißem Wasser, kaltem Alkohol, Aceton und Benzol, leicht in heißem, wasserhaltigem Alkohol, siedendem Aceton und Eis- essig lösten.

0.2169 g Sbst.: 0.5391 g  $CO_2$ , 0.1201 g  $H_2O$ . — 0.0508 g Sbst.: 6.9 ccm N ( $21^{\circ}$ , 737 mm).

$C_{16}H_{17}O_2N_3$ . Ber. C 67.80, H 6.01, N 14.84.

Gef. » 67.79, » 6.19, » 14.90.

Die Verbindung ist somit das Semicarbazon einer Mono- anhydroverbindung des Diphenylglycerins.

Die alkoholisch-wäßrige Mutterlauge von der letzten Krystallisation schied beim Verdunsten eine kleine Menge eines bei  $203-205^{\circ}$  schmelzenden Gemisches von farblosen Prismen und sechseckigen Blättchen ab, das wesentlich wohl aus dem vorstehend beschriebenen Semicarbazon bestand. Die Mutter- laugen der vorhergehenden Krystallisationen ergaben ein Gemisch von in Alkohol leicht löslichen Schüppchen und Nadeln, die mit wenig Benzol in der Wärme behandelt wurden. Aus der Lösung krystallisierten zuerst stern- förmig gruppierte, bei  $156-157^{\circ}$  schmelzende weiße Nadelchen, später gelb- lich gefärbte Prismen vom Schmp.  $134-143^{\circ}$ . Der vom Benzol nicht ge- löste Rückstand schmolz unscharf bei  $160-188^{\circ}$ . Der hohe Schmelzpunkt der Substanz weist darauf hin, daß in ihr noch etwas von dem oben beschrie- benen, hochschmelzenden, in kaltem Benzol schwer löslichen Semicarbazon enthalten ist. Das Gemisch wurde daher nochmals mit Benzol bei Zimmer- temperatur digeriert. Der in das Benzol übergegangene Anteil krystallisierte daraus in langen, derben, zugespitzten Prismen vom Schmp.  $156-158^{\circ}$ . Die nochmals aus wäßrigem Alkohol umkrystallisierte Substanz schmolz nun bei  $158-160^{\circ}$ . Die anscheinend einheitliche Verbindung gab bei der Analyse folgendes Resultat:

0.1119 g Sbst.: 0.293 g  $CO_2$ , 0.0627 g  $H_2O$ .

$C_{16}H_{17}O_2N_3$ . Ber. C 67.80, H 6.01.

$C_{16}H_{15}ON_3$ . » » 72.45, » 5.66.

Gef. » 71.41, » 6.26.



Aus der Analyse ergibt sich, daß das Semicarbazon noch keineswegs einheitlich ist, sondern aus einem Gemisch von viel Semicarbazon einer Dianhydroverbindung mit wenig von dem einer Monoanhydroverbindung, letzteres wahrscheinlich identisch mit dem schon beschriebenen hochschmelzenden Semicarbazon, besteht. Aus dem Verhalten der krystallinischen Dehydratationsprodukte gegen Semicarbazid geht hervor, daß in dem Gemisch mindestens drei, wenn nicht vier verschiedene, mit Semicarbazid reagierende Anhydroverbindungen enthalten sein müssen, deren vollständige Trennung und Reindarstellung in Form ihrer Semicarbazone nur bei einem größeren Aufwand an Material, als uns bisher zur Verfügung stand, ausführbar sein wird.

Oxydation. Für die Oxydation des Gemisches der krystallinischen Dehydratationsprodukte wurde 1 Tl. derselben in 30 Tln. Aceton gelöst und dazu eine Lösung von 2.86 Tln. Kaliumpermanganat in 20 Tln. Wasser portionsweise bei Zimmertemperatur zugegeben. Nach 12 Stunden war die über dem Braunstein stehende Flüssigkeit farblos geworden. Dieser wurde durch Filtration getrennt, mit Aceton und Alkohol ausgekocht und die vereinigten Filtrate durch vorsichtiges Erwärmen von den organischen Lösungsmitteln befreit. Aus der milchig getrübbten Flüssigkeit scheidet sich ein gelbes Öl ab, das den Geruch des Benzophenons zeigte. Es wurde mit Äther extrahiert und zu seiner Identifizierung in das bei 137° schmelzende Benzophenon-phenylhydrazon übergeführt.

Aus dem Auftreten des in beträchtlicher Menge als Oxydationsprodukt entstehenden Benzophenons läßt sich schließen, daß in dem Anhydrierungsgemisch Verbindungen enthalten sein müssen, in denen noch die offene Kette des ursprünglichen Glycerinrestes vorhanden ist. Auch ein *gem.*-Diphenyl-*cyclo*-propanon, dessen Entstehung aus Diphenylglycerin durch Abspaltung zweier Moleküle Wasser möglich ist, würde bei der Oxydation Benzophenon bilden können.

In dem vom Benzophenon befreiten wäßrigen Filtrat mußten die bei der Oxydation entstandenen Säuren als Kaliumsalze vorhanden sein.

Beim Ansäuern schieden sich die sauren Oxydationsprodukte ölig aus und wurden durch mehrfaches Ausschütteln mit Äther der Lösung entzogen. Der Ätherauszug hinterließ nach dem Verdunsten einen schwach gelblich gefärbten, aus Prismen und feinen Nadeln bestehenden Rückstand. Eine Probe davon schmolz in siedendem Wasser und löste sich auf weiteren Wasserzusatz. Beim Erkalten trübte sich die Lösung und schied dann weiße, unscharf bei 120—131° schmelzende Nadeln ab, die beim Erhitzen im Proberohr destillierten. Das krystallinisch erstarrende Destillat löste sich wieder auf Zusatz von wenig Alkali. Nach dem Ansäuern krystallisierte wieder ein Gemisch von derben Prismen und langen, feinen Nadeln aus, das nun bei 133—141° schmolz. Da in dem Oxydationsprodukt möglicherweise *o*-Benzoyl-benzoesäure oder

*o*-Benzoyl-phenyl-essigsäure bzw. ein Gemisch der beiden Säuren vorliegen konnte, wurde eine Probe davon zur Überführung der ersteren Säure in Anthrachinon mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt. Anthrachinon war aber nicht nachweisbar. Zur Orientierung wurde eine Analyse des Säuregemisches ausgeführt.

0.1578 g Sbst.: 0.4418 g CO<sub>2</sub>, 0.0837 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 74.34, H 4.42.

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. » » 75.0, » 5.0.

Gef. » 76.36, » 5.92.

Die gefundenen Werte für Kohlenstoff und Wasserstoff liegen somit über den der Zusammensetzung der beiden Säuren entsprechenden Prozentzahlen.

Zur Zerlegung des Säuregemisches wurde es mit wenig kaltem Benzol digeriert. Der in Lösung gegangene Teil schied sich nach dem Verdunsten des Benzols krystallinisch ab, begann bei 98° zu sintern und schmolz unscharf bei 126–143°, während der ungelöst bleibende Rückstand zwischen 125° und 140° flüssig wurde. Die in Benzol löslichen und unlöslichen Produkte wurden nun, jedes für sich, in verdünntem Ammoniak gelöst, der Überschuß des letzteren durch Erwärmen vertrieben und die beiden Lösungen der Ammoniumsalze heiß mit Chlorcalcium versetzt. Dieses schied aus dem Ammoniumsalz des in Benzol löslichen Anteils sofort ein schwerlösliches, feinpulveriges Calciumsalz ab, während aus dem Ammoniumsalz des in Benzol ungelöst bleibenden Rückstandes erst nach einigen Minuten ein Calciumsalz in feinen weißen Nadelchen auskrystallisierte. Die beiden Calciumsalze, noch heiß abfiltriert und ausgewaschen, wurden mit wenig heißer, verdünnter Salzsäure zersetzt. Aus der heißen, salzsauren Lösung des unlöslichen Calciumsalzes schieden sich beim Erkalten rasch kurze, gefiederte Nadeln einer scharf bei 155–157° schmelzenden Säure ab, während aus der angesäuerten Lösung des in Nadeln krystallisierenden Calciumsalzes erst nach einigen Stunden lange, dünne Nadeln einer Säure auskrystallisierten, deren Schmp. bei 144–147° lag. Zu einer näheren Untersuchung reichte die Menge der so erhaltenen Säuren nicht hin. Jedenfalls ist aber damit ein Weg zur Trennung des Säuregemisches gegeben.

#### Untersuchung des flüssigen Anteils der Dehydratationsprodukte.

Wie schon angegeben, läßt sich der flüssige Anteil der durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Diphenylglycerin entstehenden Wasserabspaltungsprodukte von dem krystallinisch erstarrenden Substanzgemisch durch Behandeln mit kaltem, verdünntem Alkohol trennen. Die Trennung ist aber nicht vollständig, weil auch die festen Produkte in wäßrigem Alkohol etwas löslich sind.

Der flüssige Anteil der Anhydroverbindungen ist in kaltem Wasser unlöslich, schwer löslich in Petroläther, sehr leicht löslich in fast allen anderen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Alle Versuche,

das flüssige Gemisch in krystallisierte Form zu bringen, schlugen bisher fehl. Die Ausbeute an Öl beträgt ungefähr 80 % von der Gesamtmenge der Anhydrierungsprodukte. Zur Orientierung wurde das Öl analysiert und für diesen Zweck eine Probe davon in Äther gelöst, filtriert und in vacuo bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.2793 g Subst.: 0.8449 g CO<sub>2</sub>, 0.155 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 82.94, H 5.99.

Gef. » 82.51, » 6.21.

Wie ersichtlich, zeigt auch das Öl, ebenso wie eine aus dem krystallisierten Substanzgemisch erhaltene Fraktion (s. o.), die Zusammensetzung eines aus 2 Molekülen Diphenylglycerin durch Austritt von 3 Molekülen Wasser entstandenen Anhydrids. Es erscheint jedoch ausgeschlossen, daß eine so hochmolekulare Substanz C<sub>30</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub> in nennenswerter Menge in dem Öl vorhanden sein könnte, ganz abgesehen davon, daß die Untersuchung des öligen Anteils ergeben hat, daß er aus einem Gemisch verschiedener Anhydrierungsprodukte besteht. Aus dem Resultat der Analyse des flüssigen Produkts läßt sich vielmehr der Schluß ziehen, daß es aus annähernd gleichen Mengen von Mono- und Dianhydroverbindungen besteht.

Oximierung. Das Öl wurde in alkoholisch-wäßriger Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat in geringem Überschuß 2—3 Stdn. rückfließend erhitzt. Nach dem Verdunsten des Alkohols schied sich eine öldurchtränkte, krystallinische Masse ab, aus der durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol ein weiße, flache Nadeln bildendes Oxim vom Schmp. 109—110° isoliert werden konnte. Es löst sich in verdünnter Natronlauge und wird daraus durch Kohlendioxyd oder verdünnte Essigsäure unverändert wieder abgeschieden.

0.1271 g Subst.: 7.3 ccm N (15°, 741 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>ON. Ber. N 6.28. Gef. N 6.51.

Die Substanz ist somit das Oxim einer Dianhydroverbindung des Diphenylglycerins und identisch mit dem aus dem krystallisierten Anhydrierungsgemisch erhaltenen Oxim (s. o.).

Bei einem weiteren Oximierungsversuch gelang es, dem mit Äther ausgeschüttelten Reaktionsprodukt durch wiederholte Behandlung mit verdünnter Natronlauge ein Oxim zu entziehen, das sich beim Ansäuern in Form einer milchigen Trübung abschied. Es wurde mit Äther ausgeschüttelt und nach dem Verdunsten des Extraktionsmittels durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol in seideglänzenden, langen, flachen Nadeln vom Schmp. 141—143° erhalten. Die nur in sehr kleinen Mengen gewonnene Substanz ist wenig haltbar und verwandelt sich beim Aufbewahren im Exsiccator schon nach zwei Tagen in ein grünliches Öl. Möglicherweise liegt in der Verbindung ein Aldoxim vor, das spontan unter Wasserabspaltung in das entsprechende Nitril übergeht.

**Semicarbazone.** Die Einwirkung des salzsauren Semicarbazids auf das ölige Dehydratationsgemisch geschah in der schon angegebenen Art (s. o.).

Nach dem Verdunsten des Alkohols resultierte eine dickflüssige, grünlich-gelbe Masse, aus der sich allmählich Kryställchen abschieden, deren Menge aber auch bei längerem Aufbewahren und Verreiben der Masse mit Alkohol und Essigäther nicht weiter zunahm. Die krystallinische Ausscheidung, aus Alkohol umkrystallisiert, bildete bei 206–207° schmelzende, weiße Nadeln, die mit dem aus dem krystallinischen Anhydrierungsgemisch gewonnenen hochschmelzenden Semicarbazon (s. o.) identifiziert werden konnten. Die Hauptmenge des Reaktionsprodukts in krystallisierte Form zu bringen, gelang nicht.

In dem öligen Dehydratationsprodukt sind somit neben anderen Substanzen dieselbe Mono- und Dianhydroverbindung enthalten, die aus dem krystallinischen Gemisch in Gestalt ihres Semicarbazons bzw. Oxims isoliert werden konnten.

**Oxydation.** Die Oxydation wurde wie die des krystallisierten Gemisches der Anhydroverbindungen in Acetonlösung mit wäßriger Kaliumpermanganatlösung im Überschuß bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt.

1 Tl. des öligen Produkts, in 15 Tln. Aceton gelöst, wurde mit 2.86 Tln. Permanganat in 25 Tln. Wasser portionsweise versetzt. Nach mehrstündigem Stehen war die Lösung entfärbt. Der Braunsteinniederschlag wurde abfiltriert, in Wasser suspendiert und im Wasserdampfstrom destilliert. Es ging Benzophenon in reichlicher Menge über, das durch sein bei 137° schmelzendes Phenylhydrazon identifiziert wurde. Das Filtrat vom Braunstein, das die sauren Oxydationsprodukte enthalten mußte, wurde eingengt. Hierbei trat partielle Zersetzung, wahrscheinlich infolge der kondensierenden Wirkung freien Alkalis, unter Abscheidung bräunlicher, halbfester Massen ein. Das Filtrat davon wurde angesäuert und die ölig ausfallenden Oxydationsprodukte mit Äther ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb ein stark nach Essigsäure riechendes grünes Öl, aus dem sich nach eintägigem Stehen einige Krystalle absetzten, deren Menge sich bei längerem Aufbewahren nicht vermehrte. Das Öl mit den darin suspendierten Kryställchen wurde mit Wasser ausgekocht und vom Ungelösten abfiltriert. Aus dem eingengten Filtrat schieden sich sternförmig gruppierte Nadeln neben wetzsteinähnlich ausgebildeten Krystallen ab. Das Gemisch begann bei 119° zu sintern und schmolz unscharf bei 123–145°. Für eine nähere Untersuchung war die Substanzmenge nicht ausreichend. Es wurde dann der nach dem Auskochen mit Wasser verbleibende Rückstand in verdünntem, wäßrigem Ammoniak gelöst. Die so erhaltene Ammoniumsalzlösung schäumte beim Schütteln, was auf die Anwesenheit hochmolekularer Kondensationsprodukte hinwies. Aus dieser Lösung wurde das überschüssige Ammoniak verflüchtigt und dann eine Probe der heißen Flüssigkeit mit Chlorcalcium versetzt. Die Lösung blieb auch nach langem Stehen klar, im Gegensatz zu den bei der Oxydation des krystallinischen Anhydrierungsgemisches entstehenden Säuren, die schwer

lösliche Calciumsalze bilden (s. o.). Wird die Ammoniumsalzlösung angesäuert, so fällt neben wenig einer amorphen Säure, die wahrscheinlich die Ursache des Schäumens der ammoniakalischen Lösung ist, ein Gemisch von flachen Nadeln und Täfelchen aus, das bei 112° sintert und zwischen 114—133° schmilzt.

Das Verhalten des flüssigen Dehydratationsgemisches bei der Oxydation, die zur Entstehung reichlicher Mengen von Benzophenon führt, läßt den Schluß zu, daß das Gemisch überwiegend aus Verbindungen besteht, in denen die offene Kette des Glycerinrestes noch vorhanden sein muß. Eventuell kann in dem Gemisch auch ein cyclisches Trimethylderivat enthalten sein, das bei der Oxydation ebenfalls Benzophenon liefern müßte. Ferner weist das Ergebnis der vorläufigen orientierenden Untersuchung des bei der Oxydation in geringer Menge entstehenden Säuregemisches darauf hin, daß diese z. T. leicht veränderlichen Säuren nicht identisch sind mit denen, die bei der Oxydation der krystallinischen Anhydrierungsprodukte auftreten.

#### Destillation der Dehydratationsprodukte.

Da möglicherweise durch Destillation eine Zerlegung des bei der Dehydratation des Diphenylglycerins entstehenden Substanzgemisches in leichter und schwerer flüchtige Verbindungen zu erzielen sein konnte, wurde das Gemisch der festen und flüssigen Produkte zusammen der Destillation im luftverdünnten Raum unterworfen. Bei 20 mm Druck wurde aus 10 g des Gemisches eine bei 187—189° übergehende Fraktion als bräunlichgelbes, schweres Öl erhalten. Der Destillationsrückstand bildete eine braune harzige Masse.

Da das ölige Destillat nicht krystallisierte, wurde es nochmals in vacuo destilliert und so ein bei 176—178° (20 mm Druck) siedendes Öl erhalten, das anfangs rotgelb war, aber sich bald entfärbte. Ausbeute 53% vom Gewicht der angewandten Substanz. Das Produkt zeigte die Eigenschaften eines Aldehyds, denn es färbte fuchsin-schweflige Säure rot, reduzierte ammoniakalische Silberlösung und gab mit Natriumbisulfit ein krystallinisches Additionsprodukt. Trotz des konstanten Siedepunkts war aber das Öl, wie die Analyse ergab, keine einheitliche Verbindung.

0.3663 g Sbst.: 1.1391 g CO<sub>2</sub>, 0.1999 g H<sub>2</sub>O. — 0.3685 g Sbst.: 1.1431 g CO<sub>2</sub>, 0.2007 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 79.64, H 6.19.

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O. » » 86.54, » 5.77.

Gef. • 84.81, 84.60, » 6.07, 6.05.

Wie ersichtlich, besteht das Öl aus einem Gemisch, dessen Zusammensetzung zwischen der einer Mono- und Di-anhydrover-

bindung des Diphenylglycerins,  $C_{15}H_{16}O_3$  liegt und zwar muß darin das Dianhydroderivat in überwiegender Menge vorhanden sein.

Ein Versuch, durch Oxydation mit ammoniakalischer Silberlösung den Aldehyd in die entsprechende Säure überzuführen, führte nicht zum Ziel. Beim Schütteln des öligen Destillats mit überschüssiger Natriumbisulfitlösung scheidet sich eine öldurchtränkte, krystallinische Bisulfitverbindung aus, der das anhaftende, nicht mit Bisulfit reagierende Öl durch Ausschütteln mit Äther entzogen wurde. Es bildete nach dem Verdunsten des Äthers eine grünlichgelbe, ölige Flüssigkeit, die auch bei nochmaligem Schütteln mit konzentrierter Bisulfitlösung nicht reagierte.

Durch Zerlegen der vorerwähnten Bisulfitverbindung mit verdünnter Schwefelsäure entstand ein gelbes Öl, das, mit Äther extrahiert, nach dem Verdunsten des Lösungsmittels kleine Kryställchen abzuschneiden begann und nach einigen Tagen zu einer gelblichen, noch Öl enthaltenden Krystallmasse erstarrte. Durch Behandeln der Masse mit Petroläther ließ sich der ölige Anteil beseitigen. Der in Petroläther unlösliche, krystallinische Rückstand wurde in wenig Benzol gelöst und mit Petroläther überschichtet. Nach einigem Stehen schied sich ein Brei von flachen, kurzen, farblosen Nadeln ab, die bei  $146^\circ$  zu sintern begannen und bei  $158-161^\circ$  zu einer trüben Flüssigkeit schmolzen. Die Substanz war somit nicht einheitlich. Auch durch zweimaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol konnte eine einheitliche Verbindung nicht erhalten werden. Die erste Krystallisation daraus schmolz unscharf bei  $149-150^\circ$ , die zweite bei  $155-160^\circ$ . Erst als diese zweite Krystallfraktion nochmals in Aceton-Petroläther gelöst worden war, krystallisierte daraus ein einheitliches Produkt in feinen, weißen, doppelpinselförmig angeordneten Nadeln, die bei  $181-183^\circ$  schmolzen.

0.1035 g Sbst.: 0.3025 g  $CO_2$ , 0.0541 g  $H_2O$ .

$C_{15}H_{14}O_2$ . Ber. C 79.64, H 6.19.

Gef. » 79.71, » 5.81.

Diese hochschmelzende, neutrale Substanz besitzt somit die Zusammensetzung einer Monoanhydroverbindung des Diphenylglycerins. Zu einer näheren Untersuchung war ihre Menge nicht ausreichend. Der hohe Schmelzpunkt der Verbindung und ihr Unvermögen, fuchsinschwellige Säure zu röten, weisen darauf hin, daß sie in dem aus der Bisulfitverbindung regenerierten, die Reaktionen eines Aldehyds zeigenden Öl ursprünglich nicht vorhanden, sondern daraus erst allmählich, vielleicht durch Polymerisation, entstanden war.

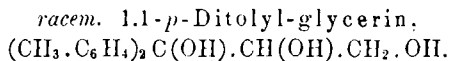
Die Hauptmenge des krystallinischen Substanzgemisches, in das sich das aus der Bisulfitverbindung regenerierte Öl beim Aufbewahren verwandelt hatte,

fand sich in den Mutterlaugen von den verschiedenen Krystallfraktionen, aus denen schließlich die bei 181—183° schmelzende Verbindung isoliert werden konnte. Diese krystallinischen, unscharf schmelzenden Substanzgemische wurden vorläufig nicht weiter untersucht.

### Destillation des flüssigen Anteils der Dehydratationsprodukte.

6 g des von dem krystallinischen Anteil getrennten Öles wurden unter 30 mm Druck destilliert. Bei 190° begann das Sieden. Die Hauptmenge destillierte bei 200—205°. Von 205—220° ging dann noch eine kleine Quantität eines süßlich blumenartig riechenden, rotbraunen Öles über. Im Kolben blieb ein brauner, amorpher Rückstand. Das Destillat (3.4 g) färbte fuchsin-schweflige Säure rot, gab mit Natriumbisulfit ein krystallinisches, öldurchtränktes Additionsprodukt, dem der ölige Anteil mit Äther entzogen wurde. Dieses nicht mit Bisulfit reagierende Öl lieferte nach Behandlung mit Hydroxylamin in kleiner Menge ein aus Benzol-Petroläther gut krystallisierendes Oxim vom Schmp. 138—141°. Trotz des ziemlich scharfen Schmelzpunktes und seines einheitlichen Aussehens war das Oxim ein Gemisch, denn es gab bei der Analyse Werte, die auf ein Gemisch von Oximen der Mono- und Dianhydroverbindung schließen lassen.

Das aus der Bisulfitverbindung durch Zerlegen mit Schwefelsäure gewonnene gelbe Öl, das bei längerem Stehen nicht krystallisierte, wurde in Benzol gelöst und mit Petroläther überschichtet. Auch auf diese Art konnte eine Krystallisation nicht erzielt werden. Als aber der nach dem Verdunsten des Lösungsmittels verbleibende ölige Rückstand in wenig Alkohol gelöst wurde, schied sich rasch ein weißes, krystallinisches Pulver ab, während die Hauptmenge als Öl in Lösung blieb. Die feste Substanz krystallisierte aus Benzol-Petroläther in konzentrisch-grupperten, flachen, weißen Nadeln vom Schmp. 169—171°. Die Substanz ist unlöslich in Alkali, reduziert ammoniakalische Silberlösung nicht und wirkt auch nicht auf fuchsin-schweflige Säure ein. Von Kaliumpermanganat wird die Lösung der Verbindung in Aceton bei Zimmertemperatur nicht angegriffen. Aus der Beständigkeit dieser hochschmelzenden Substanz gegen Oxydationsmittel geht hervor, daß sie keine Aldehydgruppe und auch nicht mehr die offene Kette des Glycerinrestes enthalten kann, sondern daß dieser in ringförmige Bindung getreten sein muß.



(In Gemeinschaft mit Kurt Zahn.)

Wie für die Darstellung des Diphenylglycerins (l. c.) diente auch für die des *p*-Tolylderivates *racem.* Glycerinsäure-methylester,  $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOCH}_3$ , als Ausgangsmaterial, auf das *p*-Tolymagnesiumbromid im Überschuß (5 Mol.) zur Einwirkung gelangte.

Aus 5 g Magnesium und 35.6 g *p*-Bromtoluol in 50 g trockenem Äther wurde unter Zusatz eines Körnchens Jod die Magnesiumverbindung hergestellt, zu der eine Suspension von 5 g Glycerinsäureester in Benzol-Äther tropfenweise gegeben wurde. Nach einstündigem rückfließendem Sieden blieb die Mischung noch 12 Stunden stehen und wurde dann unter Zusatz von Eis mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die von der benzol-ätherischen Lösung getrennte wäßrige Flüssigkeit wurde zweimal mit wenig Äther ausgeschüttelt, die ätherischen Auszüge mit der Benzol-Äther-Lösung vereinigt und aus dieser nach dem Trocknen der größte Teil des Äthers abdestilliert. Da auch nach längerem Stehen keine Krystallisation eintrat, wurde vorsichtig Petroläther zugegeben, worauf sich allmählich das Reaktionsprodukt an den Gefäßwänden in Form von Krystallwäzchen ausschied, denen etwas ölige und harzige Nebenprodukte beigemengt waren, von denen sie durch Aufstreichen auf Ton und mehrmaliges Umkrystallisieren aus Benzol-Petroläther annähernd befreit werden konnten.

Ganz rein erhielten wir das Glycerinderivat durch Lösen in Aceton und vorsichtigen Wasserzusatz, wodurch die Beimengungen in amorphen Flocken gefällt wurden. Die nach dem Verdunsten des Filtrats hinterbleibende Substanz krystallisierten wir schließlich aus verdünntem Alkohol um und erhielten so das Ditolyl-glycerin in weißen, bei 116—117° schmelzenden Nadeln. Ausbeute 0.3 g. Eine beträchtliche Menge des *p*-Ditolylglycerins ist noch in den vereinigten Benzol-Petroläther-Mutterlaugen enthalten. Sie wurden abdestilliert und aus dem Rückstande durch Wasserdampfdestillation das als Nebenprodukt entstandene *p*-Ditolyl entfernt. Dem amorphen Destillationsrückstande wurde das Ditolylglycerin durch mehrmaliges Auskochen mit Wasser entzogen, die erkalteten Auszüge mit Essigester ausgeschüttelt und das so gewonnene Rohprodukt aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert. Die Gesamtausbeute an Ditolylglycerin betrug 20 % vom Gewicht des angewandten Glycerinesters. *p*-Ditolylglycerin ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Petroläther, mäßig löslich in Schwefelkohlenstoff, etwas leichter in Äther und kaltem Benzol, leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, Eisessig und Essigester in der Wärme.

0.1278 g Sbst.: 0.3509 g CO<sub>2</sub>, 0.0348 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 75.00, H 7.25.

Gef. • 74.88, • 7.37.

*racem.* 1.1-Dibenzyl-glycerin,  
(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(OH).CH(OH).CH<sub>2</sub>.OH,

wurde wie die vorstehend beschriebene Substanz aus 5 g Magnesium, 26.5 g reinem Benzylchlorid und 5 g Glycerinsäure-methylester dargestellt. Auch die weitere Behandlung der nach dem Zersetzen mit Eis und verdünnter Schwefelsäure resultierenden wäßrigen und benzol-



ätherischen Lösungen geschah in der schon angegebenen Weise. Die Umsetzung des Glycerinsäureesters mit Benzylmagnesiumchlorid verlief wie die mit *p*-Tolylmagnesiumbromid wenig glatt. Die Ausbeute an Dibenzyl-glycerin ist zwar etwas besser. Neben reichlichen Mengen des bei 51—52° schmelzenden Dibenzyls, das durch Destillation mit Wasserdampf vom Glycerinderivat getrennt wurde, hatten sich auch nichtflüchtige harzige und ölige Nebenprodukte gebildet, die nur durch verlustreiches Umkrystallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln vom Dibenzyl-glycerin getrennt werden konnten. Die Ausbeute an diesem betrug daher günstigstenfalls nur 15 % der Theorie. Das 1.1-Dibenzylglycerin krystallisiert in weißen, bei 93—94° schmelzenden Nadeln, deren Löslichkeitsverhältnisse ungefähr denen des *p*-Tolylderivates entsprechen.

0.2396 g Sbst.: 0.6569 g CO<sub>2</sub>, 0.1574 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 75.0, H 7.25.

Gef. » 74.77, » 7.29.

# 166. C. Paal: Über diarylsubstituierte Sorbite und Dulcite.

[Mitteil. a. d. Laborat. f. angew. Chemie d. Universit. Erlangen u. Leipzig.]

(Eingegangen am 6. Juni 1916.)

In einigen vor längerer Zeit erschienenen Mitteilungen wurde über Synthesen 1.1-diarylsubstituierter mehratomiger Alkohole berichtet, so in Gemeinschaft mit Kurt Zahn über 1.1-Diphenyl-glycerin<sup>1)</sup> aus Glycerinsäure-methylester, mit Max Kinscher über 1.1-Diphenyl-arabit<sup>2)</sup> aus Triacetyl-*l*-arabonsäurelacton, mit Franz Hoernstein über 1.1-Diphenyl-sorbit<sup>3)</sup> aus Tetraacetyl-*d*-glykonsäurelacton und mit Erich Weidenkaff über 1.1-Diphenyl-galaktobexit<sup>4)</sup> aus Tetraacetyl-*d*-galaktonsäurelacton, gewonnen durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf den vorgenannten Ester bzw. die Acetolactone. In der Folge wurden der Glycerinsäureester und die Acetolactone auch mit *p*-Tolylmagnesiumbromid und Benzylmagnesiumchlorid umgesetzt und so aus Glycerinsäureester *p*-Ditoly- und Dibenzyl-glycerin, die in der vorangehenden Mitteilung beschrieben worden sind, und aus Triacetyl-*l*-arabonsäurelacton die entsprechenden Arabite erhalten, über welche

<sup>1)</sup> B. 40, 1819 [1907].

<sup>2)</sup> B. 44, 3543 [1911].

<sup>3)</sup> B. 39, 1361, 2823 [1906].

<sup>4)</sup> B. 39, 2827 [1906].